

Forschung, Wissenschaft

Laseranwendungen in Chemie und Analytik *

Herbert Stafast und J. Robert Huber **

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

The laser is a source of "highly ordered" energy. Typical laser light properties such as monochromaticity, extreme collimation, remarkably high intensity, and temporal behavior permit unique experiments in pure and applied chemistry. The present review discusses some pertinent aspects of laser application in chemistry especially laser chemical synthesis, separation of substances and isotopic species, laser induced reactions, and laser photolytic deposition of structure.

In analytical chemistry the laser has become a powerful tool opening up new techniques and improving the sensitivity, selectivity, and speed of existing methods. Application of some of these new laser methods to basic research is considered by focussing attention to one of the most exciting chemical problems, the elucidation of the microscopic pathway of a chemical reaction.

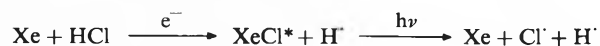
I. Aktueller Stand

Seit der theoretischen Analyse von *C. H. Townes* und *A. L. Schawlow* im Jahre 1958 über die Möglichkeit eines «optischen Masers» und dem kurz darauf erfolgten Bau des ersten Lasers durch *T. H. Maiman* (1960) hat eine steile Entwicklung zu immer betriebssichereren und leistungsfähigeren Gas-, Flüssigkeits- und Festkörperlasern geführt. Auf vielen Gebieten der Physik, der Vermessungs- und Nachrichtentechnik, sogar der Medizin wird heute der Laser mit grossem Erfolg angewendet. In der Chemie, welche bekanntlich eine sehr anwendungsorientierte Wissenschaft ist, stiess diese «Energiequelle höchsten Ordnungsgrades» bis jetzt auf Zurückhaltung: Aus wirtschaftlichen Gründen blieb der noch vor wenigen Jahren erhoffte Durchbruch des Lasers in der chemischen Industrie auf Gebieten wie der laserinduzierten chemischen Reaktion, der Isotopentrennung oder der Synthese aus. Die in den letzten zwei Jahren erfolgten, sehr bemerkenswerten Verbesserungen an dem für Che-

miker wohl brauchbarsten Lasertyp, dem Excimerlaser * [1], könnten diese Situation jedoch bald ändern. Dank der Pulsenergiesteigerung und vor allem dank der Erhöhung der Repetitionsfrequenz dieses Hochleistungslasertyps sowie der verbesserten Ausnützung der teuren Gase (bis zu 10^6 Pulsen pro Gasfüllung) konnte der Preis pro Excimer-Laserphoton beträchtlich reduziert werden. Er liegt heute schon weit unterhalb den Kosten eines UV-Photons aus einer konventionellen Xenonlampe. Sollte, was durchaus möglich erscheint, eine weitere Reduktion der Laserbetriebskosten erreicht werden, so wird der Laser schliesslich auch in der Chemie Einzug halten.

Die Selektivität und die hohe Strahlintensität der Laseranregung führen zu den besonderen Merkmalen der Laserphotochemie [2]. Ihre wichtigsten Reaktionstypen in der Gasphase sind in Abb. 1 schematisch zusammengefasst. Aus einem Gemisch wird selektiv ein Molekül oder eine Isotopenspezies angeregt. Stösst das elektronisch und/oder vibratorisch angeregte Teilchen auf den vorgegebenen Reaktionspartner, so kommt es, wie Fall 1 zeigt, zur Addition oder Substitution. Im zweiten Reaktionstyp wird das Molekül nach der Absorption von einem oder mehreren Photonen der selben oder auch verschiedener Wellenlängen ionisiert. Das so erzeugte Kation ist dann Ausgangspunkt für verschiedenartige Folgereaktionen. Im Fall 3 führt die Laseranregung zu einer unimolekularen Reaktion, d. h. zu einer Fragmentierung oder Isomerisierung. Der einfache Bindungsbruch (Dissoziation), die konzertierte Spaltung (Eliminierung) oder die

* Excimerlaser, unter diesem Namen werden auch die Exciplexlaser erfasst, sind gepulste Gaslaser. Das Lasermedium, mittels schneller elektrischer Ladung gepumpt, besteht aus Edelgasgemischen. Dabei entstehen Excimere (z. B. Xe_2^*) oder Exciplexe (z. B. XeCl^*), welche UV-Licht emittieren und in ihren instabilen Grundzustand zurückkehren, wo sie sofort dissoziieren:



Die lichtstärksten und gebräuchlichsten Lasermedien dieser Art sind die Edelhalogenuide KrF (248 nm), XeCl (308 nm) und XeF (350 nm).

* Eingegangen am 19. Januar 1982.

** Korrespondenz-Adressat: Prof. Dr. J. R. Huber.

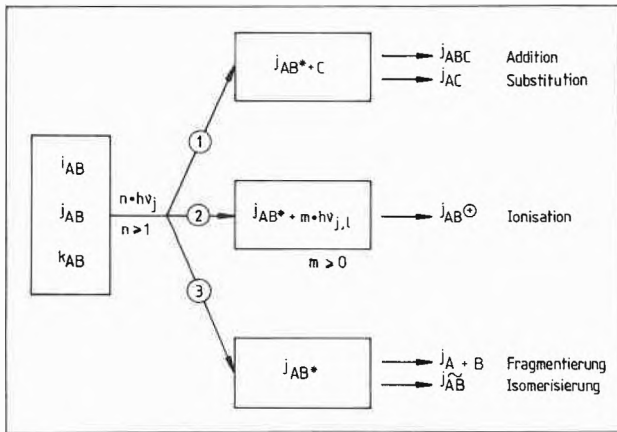


Abb. 1: Photochemische Reaktionen nach selektiver Einphotonen- oder Vielphotonenanregung.

Umlagerung ergeben je nach Reaktionsablauf stabile Endprodukte, metastabile oder hochreaktive Teilchen wie Radikale, welche wiederum Ausgangspunkt für weitere Reaktionen sein können. Die hohe Strahlintensität der Laserlichtquelle ermöglicht bei diesen Reaktionen die Produktion hoher Konzentrationen reaktiver Teilchen.

Die nachfolgende Übersicht soll in einem ersten Teil auf einige attraktive Anwendungsmöglichkeiten für die praktische Chemie und die Analytik hinweisen, in einem zweiten Teil den Laser als wirkungsvolles Hilfsmittel in der chemischen Grundlagenforschung vorstellen.

II. Praktische Anwendungen

Der Laser als Synthesehilfsmittel

In der Übersicht Abb. 2 werden die relevanten Lasereigenschaften den praktischen Anwendungsmöglichkeiten in der Chemie gegenübergestellt. Wie eingangs erwähnt, ist die Anwendbarkeit photochemischer Methoden in der Industrie durch die relativ hohen Photonenkosten eingeschränkt. Bei der Synthese – dem Hauptinteressengebiet

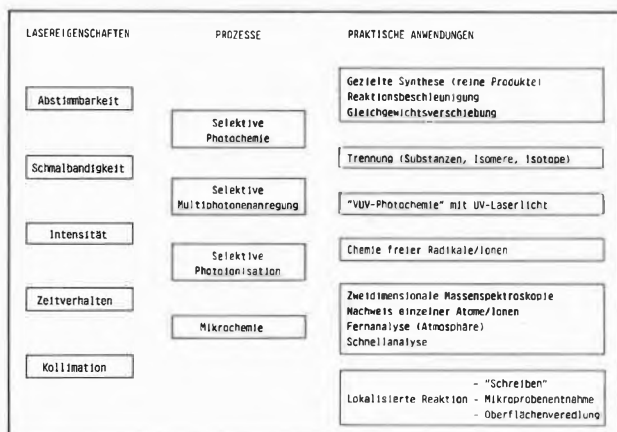


Abb. 2: Charakteristische Lasereigenschaften, laserinduzierte photophysikalische oder photochemische Prozesse und ihre praktischen Anwendungen.

des Chemikers – ist offensichtlich die Herstellung teurer Substanzen in kleinem Massstab wirtschaftlich, besonders dann, wenn die Reaktion über einen photochemischen Schritt sehr «sauber» geführt und dadurch aufwendige Produktreinigung oder Trennung vermieden werden kann. Die Anregungsselektivität des Lasers bietet dabei gute Möglichkeiten, wie dies an einem einfachen Beispiel demonstriert wurde (Abb. 3). Bei dieser photo-

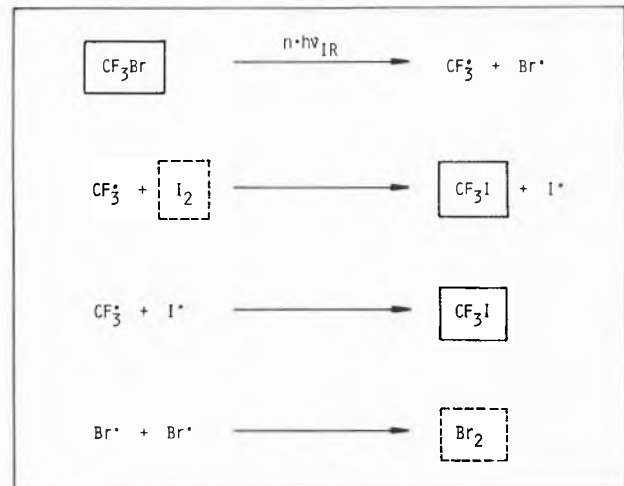


Abb. 3: Selektive IR-laserinduzierte Substitutionsreaktion (ohne Folgereaktion des wenig stabilen Endprodukts).

chemischen Austauschreaktion konnte der Laser auf eine der Schwingungsmoden des Eduktes abgestimmt werden ohne das Produkt, welches eine schwächere Bindung als das Edukt aufweist, anzuregen [3]. Die Selektivität der Laseranregung verhindert so die unerwünschte Photolyse des Produkts. Die Dissoziation des Moleküls wurde in diesem Beispiel über die Absorption vieler IR-Photonen erreicht. Diese Photochemie im elektronischen Grundzustand ist erst mit der Einführung von Lasern sehr hoher Strahlungsdichte zugänglich geworden und erlaubt eine hohe Anregungsselektivität über die Abstimmung des IR-Lasers auf charakteristische Schwingungsmoden eines Moleküls [4]. Unter der Einwirkung von intensiver Puls laserbestrahlung können isolierte Moleküle 30 und mehr IR-Photonen absorbieren. Unter milder IR-Laserbestrahlung hingegen wird zunächst eine hohe Konzentration niedrig angeregter Teilchen aufgebaut. Bei nachfolgenden Stößen übernehmen bevorzugt bereits höher angeregte Moleküle zusätzliche Energie von niedriger angeregten Stosspartnern. So entstehen hochangeregte, reaktionsfähige Moleküle (Treanor-Pumpen). In den meisten Experimenten mit Substanzdrucken im Torr-Bereich laufen beide Anregungsmechanismen nebeneinander ab. Die stossinduzierten Prozesse erhöhen oft den Umsatz, zerstören aber andererseits die Selektivität der Laseranregung.

Die IR-laserinduzierten Reaktionen weisen naturgemäß eine geringe Quantenausbeute auf, da für die Aktivierung eines photochemischen Prozesses die Energie von vielen

IR-Photonen erforderlich ist. Für die effektive, auf die Gesamtheit der bestrahlten Moleküle bezogene Quantenausbeute zählt noch derjenige Teil von Molekülen mit, die zwar hoch angeregt aber nicht chemisch reaktiv werden. Diesem Nachteil der IR-Photochemie stehen beim besonders häufig verwendeten CO₂-Laser relativ geringe Kosten pro Laserphoton gegenüber.

Für Reaktionen mit grosser photochemischer Quantenausbeute rückt eine Anwendung laserphotolytischer Methoden jedoch auch bei der Synthese in grossem Massstab in den Bereich der Wirtschaftlichkeit. Ein solcher Lasereinsatz ist vor allem für den Start von Radikalkettenreaktionen gegeben, wie es kürzlich von *Wolfrum* und Mitarbeitern (Göttingen) [5] bei der Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden, im besonderen für die Herstellung von Vinylchlorid hoher Reinheit, gezeigt wurde (Abb. 4). Der PVC-Grundstoff entsteht bei

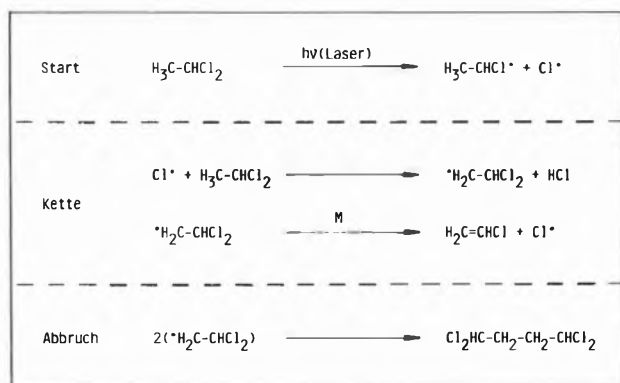


Abb. 4: UV-laserinduzierte Kettenreaktionen zur Darstellung von Vinylchlorid aus Dichloräthan.

der Bestrahlung von Dichloräthan mit einem KrF-Laser ($\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$). Die Ausrüstung bestehender Produktionsanlagen mit Lasern kann die Ausbeute beträchtlich steigern. Den Laborergebnissen zufolge liegt der Aufwand für die zusätzlich produzierten Tonnen Vinylchlorid bereits in demselben Bereich wie die Kosten für die konventionelle Herstellung. Für den grosstechnischen Einsatz, d. h. für Anlagen, die 1 bis 5×10^5 Tonnen Vinylchlorid pro Jahr produzieren, sind jedoch Laser im kW-Bereich notwendig. Diese enormen, heute noch nicht verfügbaren, Laserdurchschnittsleistungen erscheinen in absehbarer Zeit durchaus möglich.

Zu den präparativ wichtigsten Laseranwendungen gehören zweifellos Lasertrennverfahren, insbesondere die Laserisotopentrennung [6]. Im Gegensatz zu den klassischen Diffusions- oder Ultrazentrifugenverfahren werden bei der Laserisotopentrennung nicht die unterschiedlichen Massen, sondern kleinste spektrale Unterschiede im Absorptionsspektrum der Isotopen benutzt, um selektiv in eine isolierte Absorptionsbande des anzureichernden Isotops einzustrahlen. Der abgestimmte Laser wählt so aus dem Isotopengemisch das gewünschte Isotop aus, welches anschliessend über einen photochemischen Weg direkt oder indirekt von den übrigen Molekü-

len getrennt werden kann (Abb. 5). Die energiewirtschaftlich wichtige Uranisotopentrennung unter Verwendung von UV-Lasern oder kostengünstigen CO₂-Lasern in Verbindung mit flüchtigen Uranylkomplexen steht bei diesem Verfahren vorläufig noch im Mittelpunkt [7]. Nachdem in Laborversuchen eine solche Trennung bereits erfolgreich ausgeführt wurde, macht es den Anschein, dass mehr aus politischen als aus wirtschaftlichen Gründen die Anreicherung von ²³⁵Uran mittels Laser bis jetzt den erhofften technischen Stand noch nicht erreicht hat.

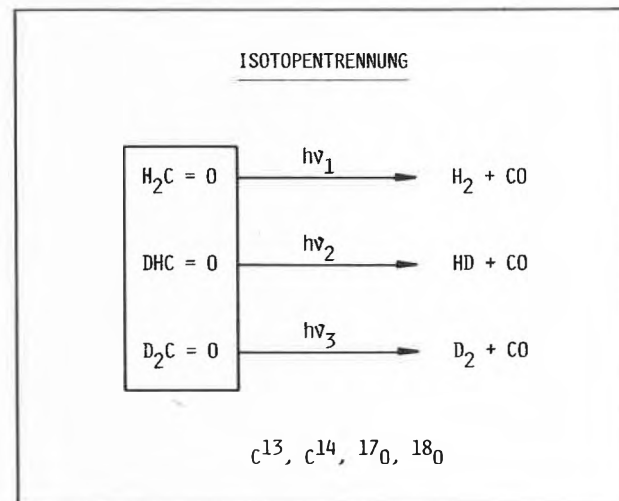


Abb. 5: Vereinfachtes Schema zur Laserisotopentrennung von Formaldehyd; die Isotopeneffekte für die unten angeführten schweren Atomkerne sind kleiner als die beim Wasserstoff jedoch ebenfalls für die Laserisotopentrennung nutzbar.

Die Laserverfahren zur Trennung von Substanzen oder Isotopenspezies beruhen auf der intermolekularen Selektivität der Laseranregung. In einem weiteren Schritt kann die spektrale Reinheit der Laserstrahlung über *intramolekulare* Selektivität dazu genutzt werden, innerhalb molekulspezifischer Grenzen die Ausbeute wie auch die Art und Reinheit der photochemischen Reaktionsprodukte zu steuern. Als Beispiel dient die Photolyse alizyklischer Ketone [8, 9], deren Umsatz und Produktverteilung eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge zeigt (Abb. 6). Ähnliche Abhängigkeiten sind für eine ganze Reihe von Molekülen gefunden worden, doch ist der dieser Eigenschaft zugrunde liegende Mechanismus noch Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten. Andererseits steht einer praktischen Nutzung dieser Ergebnisse (ausser den Kosten!) nichts im Wege, wie es z. B. für die laserphotochemische Produktion von Vitamin D im Labormassstab gezeigt wurde [10]. Selbst unter komplexen Reaktionsbedingungen ist eine Beeinflussung der Reaktionsprodukte noch möglich, wie die SiF₄-sensibilisierte IR-Photolyse von Norbornadien [11] zeigt. CO₂-Puls laserbestrahlung führt zu Azetylen und Cyclopentadien, die bei der Pyrolyse oder UV-Photolyse beobachtete Isomerisierung zur Cycloheptatrien bleibt aus. Ähnlich wie die Hochleistungs-IR-Laser die neuartige

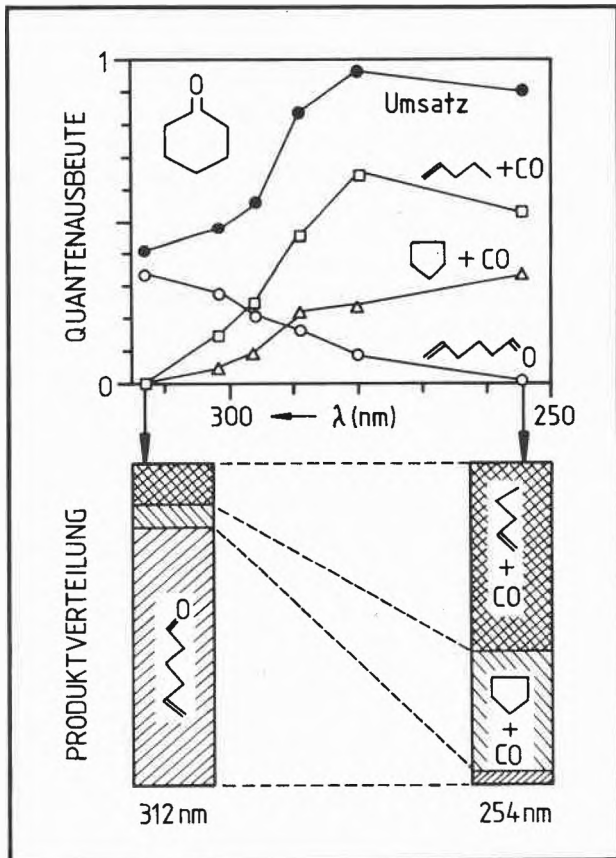


Abb. 6: Photochemischer Umsatz und Produktquantenausbeuten von Cyclohexanon in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge (Daten übernommen von [9]).

Photochemie im elektronischen Grundzustand erlauben, eröffnet die hohe Intensität der gepulsten UV-Laser zusätzliche Möglichkeiten gegenüber der konventionellen Photochemie, die sich durch die sequentielle oder simultane Absorption von zwei oder mehr Laserphotonen ergeben [12]. So können Übergangsbote, die die Einphotonenanregung begrenzen, umgangen und nicht direkt erreichbare, chemisch reaktive Zustände gepumpt werden. Auch Anregungsenergien im Vakuum-UV-Bereich sind jetzt ohne harte UV-Strahlung (< 180 nm) zugänglich über die Absorption von z. B. zwei weichen UV-Photonen und somit ohne grosse experimentelle Schwierigkeiten möglich. Beispielsweise führt ArF-Laserbestrahlung (193 nm) von CH_3I über einen Zweiphotonen-Zweielektronen-Anregungsprozess zum superangeregten CH_3I^{**} , das zu CH^* , H_2 und I fragmentiert [13]. Derartige Reaktionen erweitern die umfangreiche Palette für eine bequeme und gezielte Erzeugung freier Radikale in verschiedenen Anregungszuständen.

Laseranalytik: schnell, empfindlich und selektiv

Als Folge- oder Konkurrenzreaktion zur eben besprochenen UV-Superanregung tritt häufig Ionisation ein. Diese Multiphotonionisation ist besonders wirksam, wenn die Absorption über resonante Zustände erfolgt.

Unter solchen Umständen kann die Ionenausbeute 100% der bestrahlten Moleküle erreichen gegenüber etwa 1‰ bei der Elektronenstossionisation [14]. Die hohe Ionenausbeute der Resonanzmultiphotonionisation erlaubt sogar den Nachweis von einzelnen Atomen oder Ionen [15].

Abstimmbare UV-Laser als Ionenquellen erweitern die Massenspektrometrie um eine weitere Dimension. Die Moleküle können nun nicht nur auf Grund ihrer Masse, wie bisher, sondern auch anhand ihres Absorptionsspektrums identifiziert oder selektioniert werden. (Abb. 7).

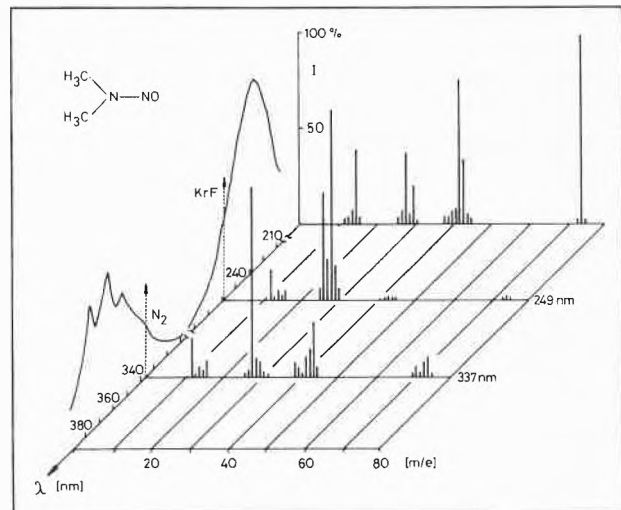


Abb. 7: Bestimmung von Dimethylnitrosaminspuren mit einem Computer-kontrollierten Massenspektrometer. Das Ionenfragmentenmuster nach konventioneller Elektronenstossionisation (oberste waagrechte Linie) wird dem nach Zweiphotonenionisation (249 nm) und dem der Dreiphotonenionisation (337 nm) gegenübergestellt (F. Mandel und J. R. Huber, unveröffentlichte Ergebnisse).

Diese bereits 1972 von *Ambartzumyan* und *Letokhov* [16] vorgeschlagene Methode eignet sich vor allem zur Unterscheidung von Isomeren und zur Analyse von Gemischen. Zusätzliche Flexibilität erhält diese Methode durch die Abhängigkeit des Ionenfragmentierungsmusters von der Laserwellenlänge und der Laserintensität. Dabei erfolgt «sanfte» Ionisierung fast ohne Fragmentierung bei niedriger Laserintensität oder geeigneter Wellenlänge und erlaubt damit eine bequeme Substanzidentifizierung anhand der Masse des Muttermoleküls [17]. Im Gegensatz dazu erreicht man beinahe vollständige Atomisierung, wenn hohe Strahlintensitäten verwendet werden [18].

Weitere Vorteile bietet die gute Kollimation des Laserstrahles, welche die Probennahme auf räumlich eng begrenzte Bereiche (μm) konzentrieren kann und eine nahezu punktweise Untersuchung von heterogenen Oberflächen und inhomogenen Gasphasen z. B. chemischen Reaktionszonen zulässt. Bei der Anwendung von Pulslasern sind auch schnelle Veränderungen der Probe, wie Produktentstehung oder Substanzabbau, einer quantitativen und qualitativen Analyse zugänglich.

Wie soeben dargelegt, ist der Laser neben seinem Einsatz in der synthetischen Photochemie vor allem in der chemischen Analytik ein wichtiges Werkzeug geworden. Neue, leistungsfähige Methoden mit bisher unerreichten Qualitäten sind in der Erprobung oder liefern bereits wertvolle Resultate wie die Fernanalyse im Zusammenhang mit der Atmosphärenchemie [19]. Hier ergibt die «Probennahme» mit Lasern vom Erdboden aus dreidimensionale Konzentrationsprofile ausgewählter Atmosphärenbestandteile über viele Kilometer Reichweite und aufgrund der kurzen Messzeiten auch ihre zeitlichen Veränderungen. Der Einfluss von Luftströmungen oder tageszeitbedingten photochemischen Veränderungen werden damit qualitativ und quantitativ erfassbar. Das Messprinzip ist in Abb.8 schematisch dargestellt. Ein Laserlichtpuls

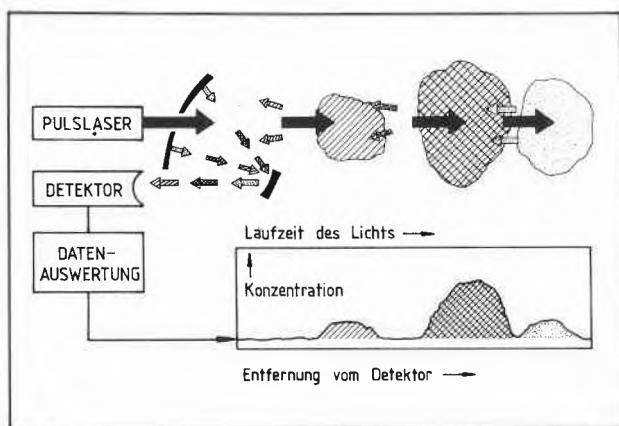


Abb.8: Schema der Fernanalyse von Luftbestandteilen mit gepulsten Lasern. Mit dieser Methode kann z. B. die in 90 km Höhe vorhandene Na-Atomschicht anhand ihrer Fluoreszenz nach Farbstofflaseranregung vom Erdboden aus jetzt sogar tagsüber vermessen werden. In Erdbodennähe stört die starke Fluoreszenzlöschung in der dichten Atmosphäre. Staub, Nebel oder andere Partikel in der jeweiligen Luftschicht streuen einen Teil des Laserlichts zurück zum Detektor und die Abschwächung des Lasermessstrahles durch Absorption des gesuchten Luftbestandteiles (z. B. NO, HF, Kohlenwasserstoffe) wird relativ zu einer Referenzlaserwellenlänge ohne Absorption gemessen.

erreicht nacheinander verschiedene Luftschichten. Diese reflektieren einen Teil des Laserlichts oder senden nach der Laseranregung selbst Licht aus, das je nach der Entfernung Luftschicht-Detektor früher oder später registriert wird. Der Zeitpunkt und die Intensität des aufgefangenen Signals ergeben nach der Datenauswertung ein eindimensionales Konzentrationsprofil entlang des ausgesandten Laserstrahls. Durch Schwenken der Analyseeinheit kann ein dreidimensionales Profil aufgebaut werden. Messungen in Erdbodennähe dienen der Luftüberwachung in Grossstädten oder bei Grossindustrieanlagen wie Erdölraffinerien. Je nach Fragestellung können dadurch Umweltschutz, Betriebssicherheit oder die Optimierung einer Produktionsanlage angesprochen werden.

Wirtschaftliche Gesichtspunkte, als auch Fragen der

Primärenergienutzung und Umweltbelastung drängen auf eine verfeinerte Analyse von Verbrennungsprozessen. Die Zusammensetzung von Verbrennungsprodukten allein gibt noch keine schlüssige Auskunft über die Zwischenstufen der Verbrennung, deren wesentlicher Bestandteil die Reaktion von atomarem Sauerstoff mit Kohlenwasserstoffen darstellt. Das bei diesen Reaktionen gebildete CO kann mit einem CO-Laser zeitlich aufgelöst und getrennt nach Energiezuständen von CO beobachtet werden [20]. Das Prinzip des Verfahrens ist in Abb.9 veranschaulicht. Laser 1 setzt die chemische Reaktion in Gang, z. B. durch die Erzeugung von Sauerstoffatomen. Laser 2 ist im vorliegenden Fall ein abstimmbarer CO-Laser, mit dem die Besetzung der einzelnen Rotations-Schwingungszustände des gebildeten CO mit Hilfe der Absorption abgefragt wird. Die Produktentstehung, die interne Produktenergieverteilung sowie die Energiedissipation einschliesslich des Temperaturausgleichs mit der Umgebung können so zeitlich verfolgt werden. Als beispielhaftes Ergebnis dieser Analysen wurde anhand der Energieverteilung im frisch entstandenen CO-Molekül gezeigt, dass die Reaktion $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{O}$ über $\text{H}_3\text{CCH}=\text{C}=\text{O}$ als Zwischenstufe abläuft, die des Isomeren $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ dagegen über Cyclopropanon [21].

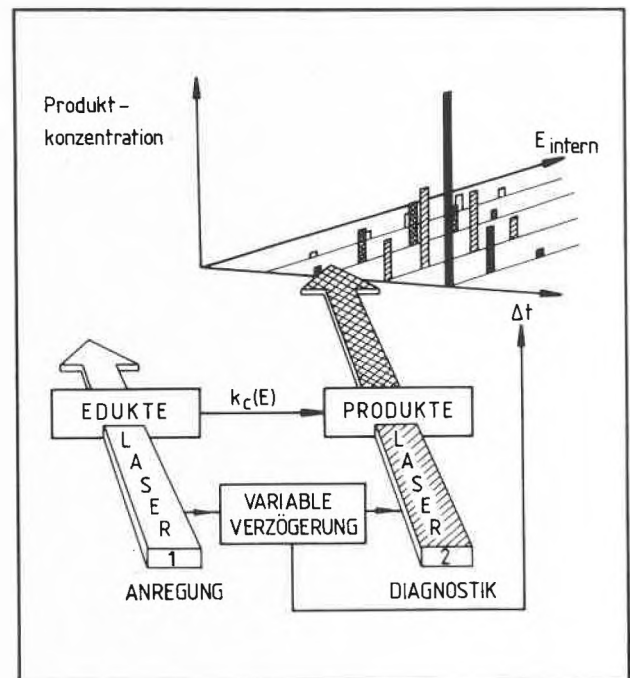


Abb.9: Zustandsselektive Anregung des Eduktes und zustandsselektive, zeitaufgelöste Diagnostik von chemischen Reaktionsprodukten mit Hilfe von Lasern.

Nur dank der hohen CO-Konzentration war bei diesen Reaktionen die Diagnostik mit einem CO-Dauerstrichlaser in Absorption möglich. Für grosse Messempfindlichkeit kann die absorbierende Analysenprobe innerhalb des Laseroszillators in den Strahlengang eingeführt

werden (intra cavity), jedoch ist die resultierende Laserstrahlabschwächung dann nicht mehr auf eine einfach überschaubare Weise mit der gesuchten Substanzkonzentration verknüpft. In vielen anderen Fällen hat sich die laserinduzierte Fluoreszenz, kurz LIF genannt, bewährt. Die hohe Intensität eines PulsLasers in Position 2, zusammen mit der hohen Empfindlichkeit der Emissionsspektroskopie, macht LIF zu einer sehr wirkungsvollen Analysenmethode. Häufig jedoch emittieren die Reaktionsprodukte bereits ohne Anregung durch den Laser 2, vor allem im Bereich der IR-Strahlung. Instrukтив dazu ist das Beispiel der Emission von HCl, das bei der Reaktion von Cl-Radikalen mit HBr, CH₃SH oder H₂ entsteht. Das Emissionsverhalten gibt Auskunft über die Kinetik der komplexen Kettenreaktionen, die in den Systemen Cl₂ + RH (R = Br, CH₃S, H) nach der PulsLasersphotolyse von Cl₂ ablaufen [22].

Mitunter ist es auch nützlich, mit Laser 2 das Verschwinden eines Eduktes zu verfolgen. Für den sichtbaren und UV-Wellenlängenbereich stehen für die LIF die sehr fein abstimmbaren Farbstofflaser zur Verfügung. Im IR-Bereich gibt es leistungsfähige, aber nur linienweise abstimmbare Laser (CO-, CO₂-, HF- oder DF-Laser), die auf zufällige Resonanzen mit der Probesubstanz angewiesen sind. Andererseits eröffnen die zwar leistungsschwächeren, aber kontinuierlich abstimmbaren Diodenlaser neue Möglichkeiten in der IR-Spektroskopie [23]. Ihre geringe Frequenzbandbreite löst die tatsächlichen Linienbreiten auf und lässt die spektrale Unterscheidung von Isomeren oder Isotopenspezies in einem Gemisch zu. Diesem Umstand verdankt die Diodenlaserspektroskopie ihre grossen Signalintensitäten und damit ihre hohe Messempfindlichkeit. Die Signale der meisten konventionellen IR-Spektrometer entsprechen, in Anbetracht ihrer relativ grossen Bandbreite, einer Mittelung oft über mehrere Linien und Absorptionslücken, während bei hoher spektraler Auflösung die einzelnen, intensiven Absorptionslinien ausgemessen werden. Auf diese Weise bringen Diodenlaser die Vorteile der Matrixspektroskopie mit ihren sehr schmalen Absorptionsbanden erst voll zur Geltung. In diesem Zusammenhang sei besonders hervorgehoben, dass die IR-Matrixspektroskopie nicht nur eine äusserst wirksame, sondern auch eine praktische Nachweis- und Strukturaufklärungsmethode darstellt, eine Tatsache, die von vielen Praktikern noch nicht erkannt wurde. Schliesslich kann die gute Kollimation des Diodenlaserstrahles für Messungen über lange optische Weglängen genutzt werden oder aber zur Analyse von Mikroproben.

Photochemie in 10⁻¹² cm³

Laserinduzierte heterogene Reaktionen versetzen uns in die Welt der «Mikrophotochemie». Kristalle in μm-Grösse aus Fällungsreaktionen von CsH («Laserschnee»), NaH oder TiC aus der Gasphase [24] mögen vorerst noch von rein akademischer Bedeutung sein. Für die laserphotolytische Bearbeitung von Mikrobauteilen

existiert jedoch schon heute ein reges Interesse. Im Versuchslabor werden bereits mit einem frequenzverdoppelten Argonionenlaser metallorganische Verbindungen an der Oberfläche eines Substrats zersetzt und Metallfilme von 1 μm Breite erzeugt [25] (Abb. 10).

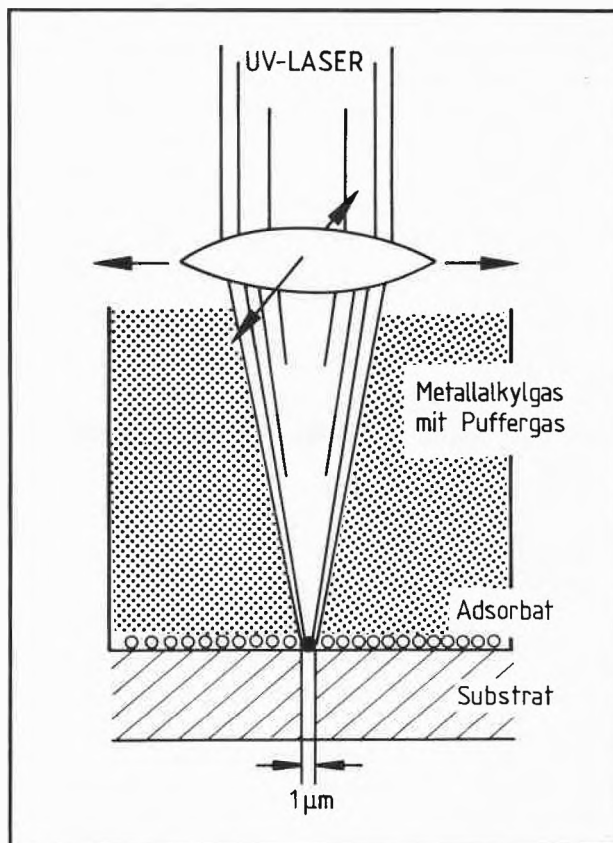


Abb. 10: Laserphotolytisches «Schreiben» von Metallspuren im Mikromassstab (1 μm Breite, Depositionsgeschwindigkeit 1000 Å/s) mit z. B. Cd(CH₃)₂ oder Al(CH₃)₃ als Gasphase und Adsorbat.

Genau besehen handelt es sich bei diesem Prozess um eine kombinierte Reaktion, homogen in der Gasphase und heterogen in dem adsorbierten Oberflächenfilm. Die Photolyse auf der Oberfläche sorgt für die notwendigen Kristallkeime während in der Gasphase das Material für das Kristallwachstum entsteht, z. B. durch $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cd} + \text{gasförmige Produkte}$. Gezielte Substanzmischungen in der Gasphase führen zu entsprechend dotierten Metallfilmen [25]. Bei der Photolyse von Chlor auf einer Siliziumoberfläche wird dieses «Schreiben» durch Ätzen erreicht, wobei sich flüchtiges SiCl₄ bildet und eine wenige μm breite Spur hinterlässt [25]. Auch organisch photochemische Reaktionen zur Herstellung von Hologrammen und Datenspeichern mit Lasern, die zu lokalen Veränderungen der optischen Eigenschaften von Kunststoff-Folien führen (Blasenbildung oder Beeinflussung des Vernetzungsgrades) sind in Entwicklung. Mikroskopisch ist aber nicht nur die Breitenausdehnung

der laserchemischen Reaktionen, sondern auch ihre teilweise steuerbare Eindringtiefe. Mit gepulsten UV-Lasern ist es gelungen, Metalloberflächen kurzzeitig zu schmelzen und dadurch zu verglasen [26]. Auf dieselbe Weise kann Silizium in einer Atmosphäre von BCl_3 behandelt und eine Dotierung mit B-Atomen aus dem gleichzeitig photolytierten BCl_3 erzielt werden [26]. Zusammenfassend betrachtet, geben uns die laserinduzierten mikrochemischen Reaktionen vor allem in Verbindung mit einer rechnergesteuerten Strahlführung hinreichend Anlass, über neuartige Reparatur- und Fertigungstechniken nachzudenken.

III. Laseranwendungen in der Grundlagenforschung

Verfeinerte Informationen zum Molekülverhalten

Laser bringen Energie in sehr spezieller Weise auf Atome oder Moleküle. Wie in den oben erwähnten Beispielen kann dies dazu benutzt werden, Substanzen zu synthetisieren, quantitativ und schnell Stoffe zu diagnostizieren, Moleküle zu trennen oder extrem lokalisierte Reaktionen auszulösen. Die hohe Selektivität der Laserstrahlung bezüglich Energie, Raum und Zeit ermöglicht es dem in der Grundlagenforschung tätigen Chemiker, sich mit Problemen auseinanderzusetzen, die bis vor kurzem einer experimentellen Untersuchung nicht zugänglich waren. Die Laserspektroskopie, insbesondere in Verbindung mit der Molekülstrahltechnik, überrascht mit zunehmend detaillierteren Daten über die Feinstruktur im Aufbau der Materie. Zeitaufgelöste spektroskopische Methoden mit ultrakurzen Laserpulsen geben Einblick in die interne Moleküldynamik d. h. die Umverteilung der Anregungsenergie, die Energieabgabe und die chemische Umwandlung angeregter Moleküle, im günstigen Fall, bis in den Pikosekundenbereich. Mit der spektroskopischen Identifizierung aktivierter Molekülzustände, ihrer kontrollierten Präparation und der Bestimmung ihrer zeitlichen Entwicklung sind die Voraussetzungen gegeben, um sich mit einem der grundlegenden Probleme der Chemie, der Erfassung des mikroskopischen Verlaufs einer chemischen Reaktion, vertieft auseinanderzusetzen.

Während detaillierte Untersuchungen zum photolytischen Zerfall von einigen dreiatomigen Molekülen wie $\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}$ schon weit fortgeschritten sind [27], erlauben die Resultate an polyatomaren Molekülen noch keine weitgehenden Schlüsse. Als illustratives Beispiel dazu mag die photochemische Umwandlung von Formaldehyd dienen. Dieses Molekül ist von der Energieaufnahme (selektive Anregung einzelner Rotationszustände) über die Energieumverteilung (zeitaufgelöste Fluoreszenz) bis zur Fragmentierung zu CO und H_2 oder $\text{H} + \text{HCO}$ detaillierten experimentellen Untersuchungen zugänglich. Die Fülle der vorhandenen spektroskopischen Daten ermöglicht zudem, relativ zuverlässige theoretische Betrachtungen wie die Berechnung von Zerfallsraten anzustellen. Dennoch ist es bis heute noch nicht gelungen, den mikroskopischen Zerfallsmechanis-

mus dieses kleinen Moleküls aufzuklären [28]. Prinzipielle Probleme bestehen derzeit noch in der Diagnostik z. B. über spektroskopische Methoden, hochangeregte, reaktive Schwingungszustände polyatomarer Moleküle bezüglich des Schwingungsenergieinhaltes und dessen Verteilung auf die einzelnen Schwingungsfreiheitsgrade zu messen. Dieser Mangel wiegt schwer, nachdem nicht nur die Gesamtenergie eines Moleküls, sondern auch deren Verteilung auf die Molekülfreiheitsgrade reaktionsbestimmend sein kann. *Polanyi* hat diesen Sachverhalt sehr instruktiv an einer einfachen bimolekularen und endothermen Reaktion demonstriert, bei der die Schwingungsenergie um mehrere Zehnerpotenzen effizienter ist als die translatorische Energie [29].

Laser statt Bunsenbrenner

Mit einem leistungsstarken IR-Laser kann eine schwingungsspezifische Anregung erreicht werden und nachdem die Energieübertragung von Schwingungen auf die rotatorischen- und translatorischen Freiheitsgrade relativ langsam verläuft, die Dissoziation aus einer nicht-thermischen Energieverteilung heraus erfolgen [4]. Die Schwingungstemperatur des reagierenden Moleküls ist dabei extrem hoch (einige tausend Grad Kelvin) während die rotatorischen und translatorischen Freiheitsgrade noch kalt sind. Bei dieser nicht-thermischen IR-Photochemie bleibt die Anregungsenergie bis zur Reaktion auf einer Art von Freiheitsgraden, den Schwingungsfreiheitsgraden, lokalisiert. Die Frage nach weitergehender Selektivität – die anfänglich auf eine Schwingung gebrachte Energie soll dort lokalisiert bleiben – ist für Chemiker besonders attraktiv: Da eine Schwingung oft mit einer bestimmten Bindung des Moleküls assoziiert ist, würde eine schwingungsspezifische Anregung mit anschließender Dissoziation zum Bruch einer bestimmten Bindung führen. Ob eine solche modenspezifische Chemie erreicht werden kann, ist beim gegenwärtigen Kenntnisstand eine offene Frage. Für ein grosses Molekül scheint es aber möglich, dass die molekulare Struktur eine uneingeschränkte Energieumverteilung über das ganze Molekül vorgängig des chemischen Zerfalls zumindest erschwert. Bei einem längeren Kettenmolekül wäre es deshalb denkbar, dass an einem Molekülende eine Bindung lokal angeregt und zur Dissoziation gebracht wird, bevor die Energie statistisch aufs ganze Molekül verteilt wird.

Die gezielte Laseranregung zur chemischen Reaktion aus nichtthermischen Molekülzuständen versagt jedoch, wenn der laserpräparierte Zustand allzu schnell zerstört wird, was im allgemeinen in Flüssigkeiten der Fall ist. Die mikroskopische Beschreibung flüssiger Phasen und erst recht von (chemischen) Reaktionen in Flüssigkeiten sind noch weitgehend rudimentär. Erste Lichtblicke haben kürzlich ultrakurze Laserpulse im Pikosekundenbereich geschaffen, mit deren Hilfe die Relaxation von Schwingungsenergie gemessen werden konnte. Für selektiv angeregte CH-Streckschwingungen in Molekülen wie

CHCl_3 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, CH_3COCH_3 etc. beträgt die Relaxationszeit, d. h. die Umverteilung der Anregungsenergie auf andere Schwingungsfreiheitsgrade, 1–100 ps. [30]. Die selektive Laseranregung zur chemischen Reaktion aus einem *wohldefinierten* Anfangszustand kann besonders bei grossen Molekülen durch überlappende Absorptionsbanden behindert sein. Hier erweist sich die moderne Molekülstrahltechnik als hilfreich, die in letzter Zeit auch auf chemische Systeme bis zur Grösse von Tetracen, Ovalen [31] oder Phthalocyanin [32] Anwendung findet, indem die schwerflüchtige Substanz durch ein inertes Trägergas in einen Überschallstrahl mitgerissen wird («seeded beam»). Die beträchtlichen Abkühlungen bei der adiabatischen Expansion des Molekülstrahls ins Hochvakuum führen zu Translations- und Rotationstemperaturen von weniger als 10°K sowie Schwingungstemperaturen in der Grössenordnung von 50°K . Praktisch alle Moleküle befinden sich dann im Schwingungs- und Rotationsgrundzustand und keine Überlagerung von Absorptionsbanden stört die gezielte Laserpräparation, die durch die vollständige Besetzung des Grundzustandes zudem sehr effektiv wird. Mit dieser Methode stehen grosse Moleküle unter isolierten, stossfreien Bedingungen in der Gasphase für detaillierte Untersuchungen zur Verfügung. Die wesentlichen Fortschritte mit (gepulsten) Überschallstrahlen werden durch die hochempfindliche Laserdiagnostik sowie die Detektion von Photonen und Ionen im Zählverfahren ergänzt.

Mit dem Laser auf ungewohnten Wegen

Ein nicht unbedeutender Beitrag zum Verständnis des Reaktionsverhaltens stabiler Moleküle kann auch auf indirektem Wege, über die Untersuchung der Bindungsverhältnisse chemisch ungewöhnlicher Systeme wie Van-der-Waals-Moleküle, Metallatomcluster, Stosskomplexe oder auf Oberflächen adsorbierte Moleküle, gewonnen werden. Wiederum mit Hilfe des Lasers können dabei die extremen «Bindungsverhältnisse» dieser Systeme sehr detailliert studiert werden. Die aus diesen Grenzbereichen der chemischen Bindung gewonnenen Informationen ermöglichen eine kritische Überprüfung unserer bisherigen Modellvorstellungen.

Van-der-Waals-Moleküle sind durch kleine Bindungsenergien (0.1–6 kJ/Mol), einen flachen Potentialkurvenverlauf und damit starke Anharmonizitäten sowie grosse Amplituden der Molekülschwingungen gekennzeichnet. Sie sind mit diesen Eigenschaften hoch schwingungsangeregten Molekülen in der Nähe ihrer Dissoziationsgrenze sehr ähnlich, jedoch einer spektroskopischen Analyse besser zugänglich, insbesondere wenn sie in Überschallmolekülstrahlen bei tiefer Temperatur erzeugt werden. Zweiatomige Van-der-Waals-Moleküle (NaAr , XeF oder XeCl) sind bereits recht gut untersucht [33] und die Edalgashalogenide haben in Form ihrer Exciplexe bereits die UV-Lasertechnologie um die leistungsstarken «Excimerlaser» bereichert. In letzter Zeit

wurden auch Van-der-Waals-Systeme mit grossen Molekülen wie Tetracen und Ovalen beobachtet [31] und es besteht nun die Möglichkeit, Dissoziationsprozesse unter ganz verschiedenen Ausgangsbedingungen zu studieren. Verglichen mit einem stabilen hoch schwingungsangeregten Molekül nahe der Dissoziationsgrenze sind aber die Möglichkeiten der Schwingungsenergieverteilung im kalten Van-der-Waals-Molekül sehr viel kleiner und damit eher überschaubar.

Analog zur Darstellung von Van-der-Waals-Molekülen können in Atomstrahlen Metallatomcluster erzeugt werden [34] oder auch Metallkomplexe, wenn man von Gemischen mit geeigneten Liganden wie CO und NH_3 ausgeht. Durch das Studium der speziellen Eigenschaften der Metall-Metall-Bindung einschliesslich verschiedener Typen von Dreizentrenbindungen oder höheren Ordnungsstrukturen gelingt vielleicht eine einheitliche Beschreibung der chemischen Bindung in Metallverbindungen, angefangen von zweiatomigen Metallmolekülen in der Gasphase bis hin zum Festkörper. Besondere Aufmerksamkeit verdient hier der Übergang vom polyatomaren Atomcluster zum Kristall (Kristallkeimbildung) wie auch vom Cluster zur Flüssigkeit.

Eine für chemische Reaktionen relevante, bisher jedoch experimentell wenig untersuchte Spezies ist der *Stosskomplex*, der den Übergangszustand für viele bimolekulare Reaktionen darstellt. Seine üblicherweise sehr kurzen Lebenszeiten und damit geringen stationären Konzentrationen stellen experimentell hohe Anforderungen. Erst kürzlich wurde eine solche Spezies bei der Reaktion $\text{F} + \text{Na}_2 \rightarrow \text{NaF} + \text{Na}^*$ über eine zusätzliche Chemilumineszenz entdeckt, die rund sechs Grössenordnungen schwächer ist als die bekannte Emission des elektronisch angeregten Na-Atoms. Dieses neu entdeckte Leuchten wurde dem Stosskomplex FNa_2 zugeschrieben [35]. Ein indirekter Nachweis vorhandener Stosskomplexe gelang mit einem F_2 -Laser (158 nm) indem transiente Xe_2 -Moleküle elektronisch angeregt, als Xe_2^* -Excimere stabilisiert und anhand der bekannten Emission identifiziert wurden [36]. Wenn also Stosskomplexe spektroskopisch zugänglich geworden sind und über optische Anregung zu (chemischen) Reaktionen stimuliert werden können, dann besteht hier möglicherweise eine neue Anwendung für Laser. Diese unterscheidet sich prinzipiell von den bisher diskutierten Beispielen dadurch, dass im bestrahlten Komplex die potentiellen Reaktionspartner schon energiereich sind, der Laser im günstigsten Fall also nur einen kleinen Energiebeitrag zur Reaktionssteuerung liefern muss. Die im Stosskomplex vorhandene nicht-selektive Energie würde folglich durch einen subtilen Lasereingriff in die gewünschte Richtung kanalisiert werden. Vor allem besteht Hoffnung, die Selektivität der Laseranregung in Flüssigkeiten ausnutzen zu können. Während normalerweise die häufigen Stösse in einer Lösung den selektiv laserpräparierten Anfangszustand schnell abbauen, helfen hier die sonst störenden Stösse bei der gezielten Präparation.

Die Entwicklung geht weiter

In dem für Photochemiker wichtigen UV-Wellenlängenbereich standen bis in die Mitte der siebziger Jahre lediglich der N₂-Laser, frequenzvervielfachte Linien des Rubin- und des Neodymlasers sowie abstimmbare Farbstofflaser mit Pulsenergien im mJ-Bereich und mW-Durchschnittsleistungen zur Verfügung. Kommerzielle UV-Pulslaser liefern heute je nach Bedarf rund 1 J Pulsenergie, 10⁸ Watt Spitzenleistung, 1 ps Pulslänge oder 10 W durchschnittliche Dauerleistung*. In etwa derselben Zeit hat die Fabrikation von Lasern und Laserzubehör einen beachtlichen Industriezweig von grosser Dynamik entstehen lassen [37]. Er umfasst die Laserentwicklung und -produktion sowie die Herstellung von neuen Lasermaterialien mit teils extremen Anforderungen an ihre Korrosionsfestigkeit bei gleichzeitiger Strahlungshöchstbelastung. Hinzu kommen neue Instrumente und Werkstoffe für die Laserdiagnostik (z. B. Zeitmessungen im ps-Bereich) und Laserlichtmodifikation wie Polarisation, Frequenzvervielfachung und Frequenzmischung. Zweifellos ist hier eine neue Technologie im Entstehen, eine Technologie der ein sehr breites Wirkungsfeld offen steht. Dass auch die Chemie zu diesem Wirkungsfeld gehören wird, ist schon heute kaum mehr zu bezweifeln!

* Ankündigungen zufolge kommt demnächst eine neue, leistungsfähige Ausführung des Kupferdampflasers auf den Markt. Dieser gepulste Gaslaser weist eine hohe Lichtausbeute auf (~ 5% der elektrischen Energie) und liefert aufgrund seiner hohen Repetitionsrate von 4–6 kHz bei einer Pulsdauer von 30 ns bis zu 70 W durchschnittliche Leistung. Der Laser emittiert bei 510 und 578 nm und in Verbindung mit einem Farbstofflaser (z. B. mit Rhodamin 6G) und einem Frequenzverdoppler (z. B. KDP-Kristall) kann damit der für Photochemiker wichtige Bereich von 270–350 nm mit grossen, kontinuierlich abstimmbaren Lichtleistungen hoher spektraler Reinheit abgedeckt werden.

Dankadresse

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung ihrer Forschungsvorhaben im Rahmen der Laserchemie und -analytik. Herrn Dr. U. Brühlmann sei für seine wertvollen Hinweise bei der Abfassung des Manuskripts und Frl. M. Hofmann für die Anfertigung der Zeichnungen gedankt.

Literaturübersicht

- 1 J. J. Ewing in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol. II, edit. by C. B. Moore (Academic Press, New York, San Francisco, London 1977);
C. K. Rhodes (Ed.): *Excimer Lasers*, Topics in Appl. Phys., Vol. 30 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1979);
M. H. R. Hutchinson, *Appl. Phys.* 21, 95 (1980).
- 2 C. B. Moore (Ed.): *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol. I, II, and III (Academic Press, New York, San Francisco, London 1974, 1977, and 1977);
S. Kimel and S. Speiser: *Chem. Rev.* 77, 437 (1977);
A. Ben-Schaul, Y. Haas, K. L. Kompa, and R. D. Levine: *Lasers and Chemical Change*, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 10 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1981);
J. Jortner, R. D. Levine, and S. A. Rice (Eds.): *Photoselective Chemistry*, Part 1 and Part 2, Wiley-Interscience Series on Advances in Chemical Physics, Vol. 47 (John Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1981);
J. I. Steinfeld (Ed.): *Laser-Induced Chemical Processes* (Plenum Press, New York, London 1981).
- 3 G. I. Abdushelishvili et al.: *Pis'ma Zh. Techn. Fis.* (Russian) 5, 849 (1979); vgl. auch V. S. Letokhov: *Physics Today* 33, 34 (1980).
- 4 R. V. Ambartsumian and V. S. Letokhov in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol. III, edit. by C. B. Moore (Academic Press, New York, San Francisco, London 1977) p. 167;
D. M. Golden, M. J. Rossi, A. C. Baldwin, and J. R. Barker: *Acc. Chem. Res.* 14, 56 (1981);
M. Quack: *Chimia* 35, 463 (1981)
- 5 J. Wolfrum: Max-Planck-Institut für Strömungsforschung (Göttingen), private Mitteilung.
- 6 V. S. Letokhov and C. B. Moore: *Sov. J. Quant. Elektron.* 6, 259 (1976) sowie in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol. III, edit. by C. B. Moore (Academic Press, New York, San Francisco, London 1977) p. 1;
U. Boesl, H. J. Neusser, and E. W. Schlag in *Laser-Induced Processes in Molecules*, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 6, edit. by K. L. Kompa and S. D. Smith (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1979) p. 260;
J. B. Marling, I. P. Herman, and S. J. Thomas: *J. Chem. Phys.* 72, 5603 (1980);
J. A. Horsley, D. M. Cox, R. B. Hall, A. Kaldor, E. T. Mass Jr., E. B. Priestley, and G. M. Kramer: *J. Chem. Phys.* 73, 3660 (1980).
- 7 D. M. Cox, R. B. Hall, J. A. Horsley, G. M. Kramer, P. Rabinovitz, and A. Kaldor: *Science* 205, 390 (1979);
S. S. Miller, D. D. DeFord, T. J. Marks, and E. Weitz: *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 1036 (1979).
- 8 E. Hamer and J. R. Huber: *Chem. Phys.* 35, 387 (1978);
E. K. C. Lee and R. S. Lewis: *Adv. Photochem.* 12, 1 (1980).
- 9 A. A. Scala and D. G. Ballan: *J. Phys. Chem.* 76, 615 (1972);
R. G. Shortridge and E. K. C. Lee: *J. Phys. Chem.* 77, 1936 (1973).
- 10 V. Malatesta, C. Willis, and P. A. Hackett: *J. Amer. Chem. Soc.* 103, 6781 (1981).
- 11 D. Garcia and P. Keehn: *J. Amer. Chem. Soc.* 100, 6111 (1978).
- 12 R. J. Donovan in *Gas Kinetics and Energy Transfer*, Vol. 4, Specialist Periodical Report (The Royal Society of Chemistry, London 1981) p. 117.
- 13 C. Fotakis, M. Martin, K. P. Lawley, and R. J. Donovan: *Chem. Phys. Letters* 67, 1 (1979).
- 14 P. M. Johnson: *Acc. Chem. Res.* 13, 20 (1980);
V. S. Antonov and V. S. Letokhov: *Appl. Phys.* 24, 89 (1981).
- 15 G. S. Hurst, M. H. Nayfeh, and J. P. Young: *Appl. Phys. Lett.* 30, 229 (1977);
G. S. Hurst, M. G. Payne, S. D. Kramer, and C. H. Chen: *Physics Today* 33, 24 (1980);
W. Neuhauser, M. Hohenstatt, and P. E. Toschek in *Laser Spectroscopy IV*, Springer Series in Optical Sciences, edit. by H. Walther and K. W. Rothe (Springer, Berlin 1979) p. 73;
C. L. Pan, J. V. Prodan, W. M. Fairbank Jr., and C. Y. She: *Opt. Letters* 5, 459 (1980);
V. S. Antonov, V. S. Letokhov, and A. N. Shibanov: *Opt. Commun.* 38, 182 (1981).
- 16 R. V. Ambartsumian and V. S. Letokhov: *Appl. Opt.* 11, 354 (1972).
- 17 D. M. Lubman, R. Naaman, and R. N. Zare: *J. Chem. Phys.* 72, 3034 (1980);
U. Boesl, H. J. Neusser, and E. W. Schlag: *Chem. Phys.* 55, 193 (1981).
- 18 J. P. Reilly and K. L. Kompa: *J. Chem. Phys.* 73, 5468 (1980).

- 19 *K. W. Rothe and H. Walther* in Tunable Lasers and Applications, edit. by A. Mooradian, T. Jaeger, and P. Stokseth: Springer Series in Optical Sciences, Vol. 3 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1976);
H. Walther in Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics) Vol. XX, p. 327, J. Treusch (Ed.), Vieweg, Braunschweig 1980.
- 20 *A. Baronavski, M. E. Umstead, and M. C. Lin* in Photoselective Chemistry, Part 2, edit. by J. Jortner, R. D. Levine, and S. A. Rice, Wiley Interscience Series in Chemical Physics, Vol. 47 (John Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1981) p. 116.
- 21 *M. C. Umstead, R. G. Shortridge, and M. C. Lin*: Chem. Phys. 20, 271 (1977).
- 22 *D. J. Nesbitt and S. R. Leone*: J. Chem. Phys. 75, 4949 (1981).
- 23 *M. Dubs and Hs. H. Günthard*: Appl. Opt. 17, 3593 (1978) and Chem. Phys. Letters 64, 105 (1979);
P. B. Davies, W. Lewis-Bevan, and D. K. Russell: J. Chem. Phys. 75, 5602 (1981).
- 24 *A. Tam, G. Mol, and W. Happer*: Phys. Rev. Lett. 35, 1630 (1975);
W. Happer: Opt. Commun. 18, 93 (1976);
T. Yabuzaki, T. Sato and T. Ogawa: J. Chem. Phys. 73, 2780 (1980);
S. D. Allen: Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 1980, 198 (Laser Appl. Mater. Process.) 49.
- 25 *T. F. Deutsch, D. J. Ehrlich, and R. M. Osgood Jr.*: Appl. Phys. Lett. 35, 175 (1979) and *ibid.* 36, 847 (1980);
D. J. Ehrlich, R. M. Osgood Jr., and T. F. Deutsch: Appl. Phys. Lett. 36, 916 (1980).
- 26 *H. P. Weber* (Ed.): 18th Annual Report of the Laser Department of the Institute of Applied Physics, University of Bern, 1981.
- 27 *H. Zacharias, M. Geilhaupt, K. Meier, and K. H. Welge*: J. Chem. Phys. 74, 218 (1981).
- 28 *W. M. Gelbart, M. L. Elert, and D. F. Heller*: Chem. Rev. 80, 403 (1980);
J. C. Weisshaar and C. B. Moore: J. Chem. Phys. 72, 5415 (1980) und dort zitierte Literatur.
- 29 *J. C. Polanyi and W. H. Wong*: J. Chem. Phys. 51, 1439 (1969).
- 30 *W. Kaiser and A. Laubereau* in Laser-Induced Processes in Molecules, edit. by K. L. Kompa and S. D. Smith, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 6 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1979) p. 313;
A. Laubereau and W. Kaiser in Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Vol. II, edit. by C. B. Moore (Academic Press, New York, San Francisco, London 1977) p. 87.
- 31 *D. H. Levy* in Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Vol. II, edit. by C. B. Moore (Academic Press, New York, San Francisco, London 1977) p. 1;
R. B. Bernstein in Advances in Laser Chemistry, edit. by A. H. Zewail, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 3 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1978) p. 384;
W. Klemperer: *ibid.* p. 398;
L. Wharton, D. Auerbach, D. Levy, and R. Smalley: *ibid.* p. 408;
D. H. Levy: Ann. Rev. Phys. Chem. 31, 197 (1980);
A. Amirav, U. Even, and J. Jortner: J. Chem. Phys. 74, 3745 (1981); 75, 3770 (1981).
- 32 *P. S. H. Fitch, C. A. Hayman, and D. H. Levy*: J. Chem. Phys. 73, 1064 (1980).
- 33 *D. H. Levy* in Photoselective Chemistry, Part 1, edit. by J. Jortner, R. D. Levine, and S. A. Rice, Wiley Interscience Series on Advances in Chemical Physics, Vol. 47 (John Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1981) p. 323.
- 34 *A. Herrmann, E. Schumacher and L. Wöste*: J. Chem. Phys. 68, 2327 (1978); *A. Herrmann, S. Leutwyler, E. Schumacher, and L. Wöste*: Helv. Chim. Acta 61, 453 (1978) und dort zitierte Literatur.
- 35 *P. Arrowsmith, F. E. Bartoszek, S. H. P. Bly, T. Carrington Jr., P. E. Charters, and J. C. Polanyi*: J. Chem. Phys. 73, 5895 (1980).
- 36 *H. P. Grieneisen, K. Hohla, and K. L. Kompa*: Opt. Commun. 37, 97 (1981).
- 37 vgl. z. B. die kommerzielle Fachzeitschrift «Laser Focus» (Advanced Technology Publications Inc.).

Corrigendum

In the article

M. Quack: «Photochemistry with Infrared Radiation» CHIMIA 35, 463–475 (1981) Table 2 on page 470 has been reproduced incorrectly. The correct table follows:

Table 2: Rate constants for IR-Photochemistry (near optimum frequency $\tilde{\nu}$)

Reaction	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	G		$\lg \left[\frac{k(\text{st})}{(I/\text{MW cm}^{-2}) \text{ s}^{-1}} \right]^a$		Ref.
		10^{-20} cm^2	E_T/cm^{-1}			
$\text{CF}_3\text{I} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{I}$	1075	9.0	18 700.	6.2	(5.61) ^b	[16]
$\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2 \rightarrow 2\text{CF}_2\text{S}$	1076	11.5	16 000.	6.5	(6.13) ^b	[17]
$\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2 \rightarrow 2\text{CF}_2\text{S}$	955	1.52	16 000.	5.9	(5.26) ^b	[17]
approximate values:						
$\text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5 + \text{F}$	(944)	20.7	31 500.	ca. 5.3	(5.6) ^b	[11, 15, 27, 46]
		classical trajectories:		5.6		[31]
$\text{CF}_2\text{HCl} \rightarrow \text{CF}_2 + \text{HCl}$	1090	7.2	19 600	ca. 5.6	(5.3) ^b	[44]
$\text{UO}_2(\text{HFACAC})_2 \cdot \text{THF}$ $\rightarrow (\text{elim. of THF})$	956	—	(12 000?)	ca. 7.2	(—)	[23]

a) The unit implies that for CF_3I at 100 MW cm^{-2} (typical) one has $k(\text{st}) = 1.6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, for example.

b) Low estimate from Eq. (21).